

# AZ

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-57166

(43) 公開日 平成5年(1993)3月9日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 2/00	B	2102-4G		
	A	2102-4G		
C 0 3 B 19/08		6971-4G		
19/10		6971-4G		
C 0 3 C 11/00		6971-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-246861

(22) 出願日 平成3年(1991)8月31日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 北川 一男

神戸市垂水区西舞子2-3-9

(72) 発明者 山本 誠一

神戸市灘区新在家南町2-2-5

(72) 発明者 守時 正人

三木市緑が丘町東3-11-6

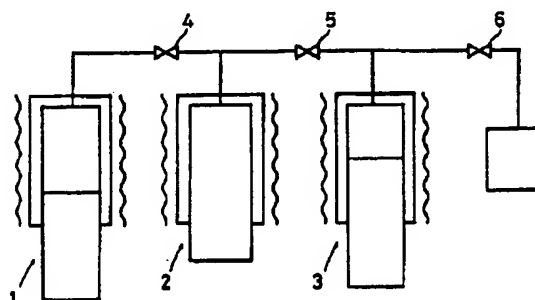
(74) 代理人 弁理士 植木 久一

(54) 【発明の名称】 被覆微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 超臨界状態または亜臨界状態にある溶媒中から、溶質を再現性良く析出・成長させて微粒子を製造することができ、また回収も容易で操作が簡単で、さらに装置の大形化が可能な単純な装置構成で、安価な被覆微粒子を製造できる方法を提供する。

【構成】  $\text{SiO}_2$  と  $\text{La}_2\text{O}_3$  を夫々対応する第1溶媒と第2溶媒に別々に溶解して夫々を超臨界状態または亜臨界状態の第1系と第2系とした後、第1系を断熱膨張させ過飽和状態を経て  $\text{SiO}_2$  の微粒子を生成し、これを再び第2系と同一の圧力まで昇圧してから第2系と混合し、その後この混合系を断熱膨張させ過飽和状態を経て  $\text{SiO}_2$  の微粒子表面に  $\text{La}_2\text{O}_3$  を析出せしめて被覆微粒子を形成する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1溶質と第2溶質を夫々対応する第1溶媒と第2溶媒に別々に溶解して夫々を超臨界状態または亜臨界状態の第1系と第2系とした後、第1系を断熱膨張させ過飽和状態を経て第1溶質の微粒子を生成し、これを再び第2系と同一の圧力まで昇圧してから第2系と混合し、その後該混合系を断熱膨張させ過飽和状態を経て上記第1溶質の微粒子表面に第2溶質を析出せしめて被覆微粒子を形成することを特徴とする被覆微粒子の製造方法。

【請求項2】 請求項1の方法で被覆微粒子を形成した後、更に第n（nは3以上の自然数）溶質と第n溶媒からなる第n系との間に請求項1と同様の操作を行い（n-1）層の被覆層で被覆微粒子を形成することを特徴とする被覆微粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、被覆微粒子の製造方法に関し、殊に超臨界状態または亜臨界状態にある溶媒が高い溶解能力を示すことを利用し、該溶媒中に溶解されている溶質を、圧力制御により被覆微粒子として析出させる方法に関するものである。被覆微粒子は、触媒、ファインセラミックス成形材料、磁性材料、感光材料、センサ材料等に应用される。

【0002】

【従来の技術】微粒子は体積当りの表面積が著しく大きく、その表面エネルギーも著しく大きくなることから、焼結、吸着、触媒等の各種技術分野において重要な役割を果たしている。また微粒子がアモルファス状固体であれば、結晶状のものに比べて微粒子自体のエネルギーも更に高くなり、表面の活性は非常に高いものとなる。こうしたことから微粒子の製造方法については様々な手段が研究されており、夫々の技術分野で多様な効果を発揮している。

【0003】近年、数百気圧以上の高圧下に形成した超臨界流体内に溶質を溶解し、これを大気圧または減圧下の雰囲気に向けてオリフィスから基板上に噴射し、噴流中での瞬時の減圧過程における過飽和状態の発生を利用して、基板上に固体皮膜や超微粒子を形成する技術がスミス・リチャード・ディーらによって提案されている（公表特許昭61-500210号）。彼らによれば、オリフィスからの「噴射プロセスは膨張中の溶剤クラスターの形成、および溶液の自由ジェットまたは超音波膨張から生じるマッハディスク（Mach Disk）における溶剤クラスター「崩壊（freak up）」現象の影響を受ける」ことが指摘されている（前記公表特許公報第4頁右欄）。つまりマッハディスクによる衝撃によって溶媒の凝集核を一度に破壊して溶質の超微粒子からなる固体析出物を形成し、これを基体上に膜状に堆積させるものである。従ってこの技術は、膜製造分野にはひとつの指

2

針を与えるものであると言える。また超臨界流体では溶解度が著しく高くなることが一般的に知られており、この性質を利用して水晶の単結晶育成や混合物からの特定の溶質の抽出等に応用されているが、上記技術は超臨界流体から固体皮膜や超微粒子を形成しようとする発想からくるものであると位置付けることができる。

【0004】微粒子への酸化物のコーティング（被覆）技術としては、気相法ではCVD法、液相法ではアルコキシド法等が知られている。CVD法はコーティング材質によっては強い毒性と可燃性を兼ね備えたガスを取扱うため、複雑で大形のガス設備が必須となり、製造コストが高くなる。また高温で処理する場合は製品に熱ひずみが残る。アルコキシド法は、アルコキシド自体が非常に高価なものであるため、同様に製造コストが高くなる。更にいずれの方法も大規模なスケールで生産するには技術的に困難な問題が多い等の欠点を有すると言われており、実用化されているものは少ない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らはかねてより超臨界状態の応用という観点から様々な研究を進めており（例えば化学工学第54年会、1989年）、上記従来技術についてもその効果の確認を行った。しかしながら本発明者らの実験によれば、噴流中で超微粒子を形成する方法では次のような幾つかの問題があることが判明した。

①音速の領域で製造される固体は、その性状（微粒子の形成数、大きさ、形状等）の再現性が劣る。

②噴流中の溶質の全てが、目的とする薄膜または微粒子のどちらか一方になるとは限らず、回収されないまま大気中へ飛散するものもあり、従って歩留りが悪くなる。

③ノズルを安定的に同一孔径・同一形状に製作することは困難であり、少しの違いによっても噴流が変化するため、製造条件の再現性及び生成微粒子の回収が均一性に劣る。

④固化した微粒子の回収が困難である。

【0006】本発明は上記事情に着目してなされたものであって、その目的は超臨界状態または亜臨界状態にある溶媒中から、溶質を再現性良く析出・成長させて微粒子を製造することができ、また回収も容易で、操作が簡単で、更に装置の大形化が可能な単純な装置構成で、安価な被覆微粒子を製造することができる方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成した本発明とは、第1溶質と第2溶質を夫々対応する第1溶媒と第2溶媒に別々に溶解して夫々を超臨界状態または亜臨界状態の第1系と第2系とした後、第1系を断熱膨張させ過飽和状態を経て第1溶質の微粒子を生成し、これを再び第2系と同一の圧力まで昇圧してから第2系と混合し、その後該混合系を断熱膨張させ過飽和状態を経て

上記第1溶質の微粒子表面に第2溶質を析出せしめて被覆微粒子を形成することを要旨とするものである。

【0008】

【作用】以下、図面に基づいて本発明の原理及び作用・効果について説明する。図1は高温高压水中へのSiO<sub>2</sub>の溶解度の変化を示すグラフ(G.C.Kennedy, 1950)である。図1から明らかなように、臨界温度以上では、温度および/または圧力が上るにつれてSiO<sub>2</sub>の溶解度が上がる。

【0009】例えば、図1の点A(550℃, 750 Bars)でSiO<sub>2</sub>を飽和溶解した超臨界水を、オリフィスを経て大気圧下へ断熱的に膨張させる場合では、熱力学的計算によればラインL<sub>1</sub>の如き経過を辿って超臨界水の温度および圧力が下降し、従ってSiO<sub>2</sub>の溶解度も下降する。但し、溶解度が下降しても溶質固体は直ちに析出することではなく、過飽和状態が形成された後で析出する。

【0010】今、初期条件の溶解度をX<sub>0</sub>、降圧中の任意の瞬間圧力に対応する溶解度をX<sub>p</sub>とすると、過飽和度Cは下記(I)式のように表される。

【0011】

【数1】

$$C = \frac{X_0 - X_p}{X_p} \quad \dots(I)$$

【0012】図1から明らかなように、大気圧下におけ\*

P/P <sub>c</sub>	2	3	4	5	6	7	8
r* (Å)	17.0	10.7	8.5	7.3	6.6	6.0	5.7
i* (個)	695	174	87	55	40	31	26
J <sub>s</sub> (個/cm <sup>3</sup> ·sec)	4×10 <sup>-22</sup>	2×10 <sup>-17</sup>	5	2×10 <sup>7</sup>	3×10 <sup>11</sup>	1×10 <sup>13</sup>	4×10 <sup>15</sup>

【0016】表1から次のように考察できる。P/P<sub>c</sub>が3以下では実質的に核は発生しないと考えてもよい。P/P<sub>c</sub>が4のときは、毎秒当りの核発生確率が5個/cm<sup>3</sup>·secとなり、P/P<sub>c</sub>がそれより多くなると実用上核が発生し得る条件となる。但し、P/P<sub>c</sub>が8にもなると、核発生頻度J<sub>s</sub>が4×10<sup>15</sup>個/cm<sup>3</sup>·secにもなり、実際には無数と表現される状態となる。

【0017】こうして発生した核のまわりには気体分子が凝集し、先に発生した核から順次大きくなり気体分子の数が少なくなっていく。それが閉じられた系内で行われるならば、P/P<sub>c</sub>は結果的に減少し、核発生の頻度は低下する。この傾向は、意図的にP/P<sub>c</sub>を小さくした場合においても同様であり、例えばP/P<sub>c</sub>が3以下に下った場合には、新たな核の発生の確率は実質上0となり、それまでに発生した核に基づく粒が成長して気体

\*るSiO<sub>2</sub>の溶解度はほとんど0であり、従ってオリフィスから噴射するとき(即ち瞬時に断熱膨張するとき)の過飽和度は無限大となる。

【0013】一般に、過飽和度が小さいと溶質は析出せず、ある過飽和度(臨界過飽和度)を超えると核が発生する確率が実質的に現れ始め、更にそれより大きくなると核発生の確率が高くなっていく。従って圧力が低下して過飽和度が無限大に近くなると、超微細核が無数に発生し、それらが噴射流の下流側の固体表面上に堆積すれば薄膜を形成することになる。このことから、薄膜ではなく微粒子状に形成したい場合においては、過飽和度のある程度までに抑えて核発生数もある程度の範囲内とし、発生核を微粒子にまで成長させる必要がある。

【0014】上述の様な過飽和度と核発生の確率との関係は、実際の工業界でも多くの例が認められるが、これを統計力学の手法に基づいてマクドナルド(McDonald)が計算した例を下記表1に示す(黒田登志雄著、結晶は生きている、株式会社サイエンス社発行)。この表1は0℃の水蒸気の蒸気圧(4.58Torr)をP<sub>e</sub>とし、取扱う環境の蒸気圧をPとしたときの、種々の過飽和度比P/P<sub>e</sub>に対する核発生頻度J<sub>s</sub>、臨界核の半径r\*、臨界核中に含まれる分子数i\*を夫々示している。

【0015】

【表1】

分子を消費しつつ、P/P<sub>e</sub>が更に下って遂には1に達する。しかし表1から明らかなように、臨界核の半径r\*は10Å以下のものであって、そのままでは微粒子として使用できず、エネルギー的にも不安定であり、大きなものに成長しようとする傾向があり、本発明はこのような点に着目して研究を行った。

【0018】前記表1は純成分(水)の0℃における蒸気(水蒸気)についての計算の一例であり、蒸気から液滴発生に係るものである。しかしながらこのような傾向は、気・固転移や液・固転移の場合についても成立する。また一方が溶質で他方が溶媒の成分系についても成立するものである。但し、この場合は過飽和度として(P-P<sub>e</sub>)/P<sub>e</sub>の代わりに、前記(I)式に示したCが用いられることが多い。

【0019】以上のような事情を考慮しつつ、スミスら

5

の技術を検討すると、下記のような知見が得られた。オリフィスから噴射された直後の大気圧下における  $SiO_2$  の溶解度  $X_p$  はほとんど0に近く、従って過飽和度  $C$  は無限大であり、このとき核は無数に発生し、それに伴って過飽和度  $C$  が瞬時に0に近づくので発生した無数の核の成長はほとんど起こらない。これが前記技術における薄膜、超微粒子の形成の基本原則となっている。しかも上記技術では、オリフィスからの噴射に当り、マッハディスクにおける衝撃によって、クラスター（核の基になる分子の集団）を粉碎することになり、より一層の微細化が図られている。尚スミスらによる研究では、 $SiO_2$  以外に有機物の代表としてポリスチレンの例も示されているが、ここにおいては、大気圧から更に減圧雰囲気（1）に噴射しており、これは前記（1）式における平衡濃度  $X_p$  を更に小さくして、過飽和度  $C$  を大きくするものであり、上記傾向に拍車をかける結果となっている。

【0020】一方本発明においては、ある程度成長した微粒子を製造することを目的としており、ここにその原理を説明する。例えば前記表1において、 $P/P_e$  が4になる状態で10秒間保持させると、5個 $\times 10=50$ 個の核が形成されるが、これらの核は表1の1'に示す如く少なくとも87個の分子の集合体となっている。そこでこの分子集合体を核として次々に分子を取り込んで核は成長するが、695個以上の集合体に成長した段階で  $P/P_e = 2$  に変化させるならば、その核は695個以上の分子集合体であるという理由によって分解消滅することなく引続き成長を続けていくことが可能になる。即ち50個の粒子はそのまま成長を続けることになる。50個の粒子が分子数695個以上に成長する間に、さらに生成・増加してくる新たな核は、それらの分子数が臨界核の分子数1'、695個に満たないという理由で、 $P/P_e$  を4から2にした時点で再び分解気化して消失する。結局、粒径が比較的大きな粒子のみが粒子成長を達成することができ、最終的に粒径の揃った微粒子となる。尚  $P/P_e$  を4から3 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ 1と変化させると、粒子の近傍における過飽和状態にはかなり大きな差が生じる。試算によれば、蒸気圧  $P$  が1, 2, 3, 4のとき、 $1\text{ cm}^3$  中にある蒸気分子の数は夫々、1.6, 3.2, 4.8, 6.4 ( $\times 10^{21}$ ) であり、このような差は成長の立場から見ると形態上重大な差異が生じる原因になるものと考えられる。

【0021】例えば前記図1における点A（750気圧）から断熱膨張させて点A'（500気圧）に達したとすると、超臨界流体中の  $SiO_2$  の溶解度は  $X_{750} = 0.165$  から  $X_{500} = 0.07$  に変化し、このときの  $X_{750}/X_{500}$ （以下溶解度比と言うことがある）は2.2となる。ここで有限個の  $SiO_2$ 、凝集核が発生・成長し始めたと仮定すると、溶解度  $X$  の値は低下し、新たな核は発生しなくなる。そこで500気圧から例えば300気圧まで徐々に圧力を下げると、そのときの溶解度比（ $X/X_{500}$ ）は再び増加するが、上記溶解度比2.2を超えない限りにおいて

6

は、新たな核発生はなく、既存の粒子が成長するだけである。以下同様の原理で、新たな核が発生しない程度の速度で蒸気圧を大気圧まで下げることによって、粒径の揃った微粒子が得られる。そして大気圧近傍においては、溶解度がほとんど0に近くなり、圧力・温度を急激に下げても粒子の性状に大きく影響を与えることはほとんどない。しかしながら、残存圧力を急激に解放する前の溶解度が無視できない程度に実質的な数値を示す場合は、溶解度の絶対値が低くてもその条件における溶解度比が核発生条件を満たし、臨界核が発生することにより、既にいくらか成長してきた大きな粒子の表面に微細粒子が付着或は独立に成長することなどもあり得る。

【0022】これまでの説明では臨界核発生の過飽和度比  $X/X_p$  を2.2と仮定して便宜的に述べたが、現在の技術ではこの値を容易に測定することができない。仮に測定できたとしても、温度、圧力、溶解度等の全ての操作条件、溶質や溶媒の種類、更には微量添加される酸またはアルカリ或はいわゆるエントレーナ等の影響を受けるであろうから、特定の条件を明らかにしても一般的な意味はない。また操作条件に関しても減圧をどの程度の速度で行うか、或は途中で一旦中断して段階的に減圧していくかといったことなども、個々の対象物質、条件、目的粒子の性状をもとにして適応条件が定められる。しかしながら本発明は高压容器の閉じられた系内で行うものであるため、比較的余裕のある条件範囲で再現し得るものであって工業的操作に困惑を来すほど厳密な条件設定が求められるものではない。

【0023】また上記の説明においては、出発条件として図1の点Aからの断熱膨張の例で説明してきたが、この条件では臨界点以下の圧力を通して気液共存線に入って、液滴が発生しはじめる。この時点において、なお相当量の溶解度が残留していれば、液滴として凝集する水分自体が表1に示した傾向を有し、かつ水分子と  $SiO_2$  分子が混合または水素会合したクラスター、更には臨界核を構成することもあり得る。そして上記水滴は、数を増し、または成長する。そして最終に水分が除去された場合には固体が得られる。この過程を図2の水蒸気圧の温度-比エントロピー線図上で示せば、気液共存領域を示す境界線の頂点（臨界点c）より右側を点Aから直下に下降することを意味する。

【0024】これに対して図1および図2の点Bは超臨界状態から、亜臨界状態（臨界温度よりも低い液相域）を経て、或は点B'は亜臨界状態から出発して減圧し臨界点cの液側（左側）を通過して気液共存域に入る。

【0025】亜臨界状態における臨界核発生についても、数値は表1の場合と異なるが、臨界核半径、核発生頻度と過飽和度比の関係はやはり同じ傾向を示す。また亜臨界域から気液共存域に入る場合においては、前記点Aを出発点とする場合と異なり、水蒸気の割合が増加する方向に状態変化が進みながら飽和溶解度が下降するこ

となる。

【0026】亜臨界からまたは亜臨界を通過して減圧し、微粒子を作る場合においても、圧力下降速度を制御することによって様々な形態の微粒子が得られる。さらに亜臨界の液体から気液共存域に入ることによって気化の進行に伴う凝集メカニズムの変化も利用し、一層多様な形状、粒度分布が期待できる。

【0027】以上述べてきた核は、主として分子レベルの凝集であるが、これが成長したときの粒子は、超微細粒子の凝集体であることを必ずしも意味するものではない。成長した粒子は、アモルファス状の固体であり、またそれが成長の過程や取出しまでの温度経過等により、一部または全部が結晶構造になることもあり得るし、またそれらが凝集することもあり得る。

【0028】本発明によって得られる微粒子がその形態において広範な多様性を有していることを以下説明する。まず比較的穏やかな過飽和条件下で製造すると、分子または極めて小さな（一般に臨界核半径以下の半径の）粒子も大きな粒子の表面に付着するように成長する。また $X/X_p$ を小さくして成長した後新たに核発生をし得る条件が与えられた場合には、新たに生成した核が大きくなりかけた状態で、先に存在する大きな微粒子に付着することもある。更に新たな核発生はしないが、過飽和度が相当に高いような条件で製造すると球状微粒子表面にひげ状体が急成長する。尚ひげ状体が成長する微粒子については、表1における臨界半径が示すとおり、過飽和度比が小さくなるとある程度以上の大きさのひげでなければ、エネルギー的に $X/X_p=1$ の条件では存在が許容されず、急激に $X/X_p=1$ になる時はすでに発生していたひげが消失することもあり得る。

【0029】上記の説明では凝集する物質は、溶質であるとの前提で述べたが、溶質と溶媒が会合し、吸着するなどした状態のクラスターや凝集体が発生することも当然あり得る。このような場合には、高圧力で凝集した粒子は、減圧過程で溶媒が再び気化消失して粒子が多孔質になったり、条件によっては「空気の抜けたボール」のように変形した後固い粒子として取出されることもある。

【0030】本発明は降圧にともなう過飽和の発生を駆動力とするものであるから、できれば溶質は、降圧開始条件における飽和溶解度に近く溶解しておくことが、圧力の効率的利用の立場からは好ましいが、目的によっては未飽和の状態から減圧し飽和を経て過飽和に至ることもあり得る。

【0031】また本発明は気体分子運動論などの統計力学に基礎をおく臨界核発生理論を考察することによって得られたもので、極めて一般性が高い。従って $SiO_2$ ／超臨界水の例に留まらず、高温高圧力下で溶解度を増す全ての系に適用され、水を溶媒とするものでは種々の酸化物、一部の水酸化物、或は一部の硫酸塩や磷酸塩な

どの種々の化合物の微粒子が得られる。このとき用いる水は適量の酸またはアルカリやハロゲンを添加するなど溶解度を増すように調整したものであってもよい。また溶媒を二酸化炭素、メタン、プロパン、メタノールをはじめ近年超臨界抽出に使われているような溶媒とすることによって有機物などの微粒子も得られる。2種以上の溶質を超臨界流体に適正なモル比で溶解し、反応させて微粒子を得ることも可能である。

【0032】本発明における微粒子生成の駆動力は断熱膨張である。これによって高压容器内を非常に広い膨張速度範囲で均一に制御できる。ここでいう断熱膨張は高压容器の閉じられた系内で行われるから、断熱膨張時の流体の温度下降はさけられず、従って膨張開始温度に保持された容器から流体への熱の流入はさけられない。比較的低温に保持した他の高压容器に流体を移しかえて断熱膨張させる場合には逆に熱の流出をとまらう。しかしこれらは操作上必要な伝熱であって凝集、析出の駆動力が圧力変化に伴う断熱膨張であることに変わりはない。

【0033】本発明の微粒子を被覆する方法は、基本的には上述の超臨界流体を利用した微粒子の作製方法を応用するものであり、2種類の溶質を夫々別々に超臨界流体あるいは亜臨界流体に溶解した後、第1の溶媒を温度、圧力を低下させて溶質の微粒子を作製し、次に第2の溶媒と混合し、その後圧力及び温度を低下させて、第1の微粒子表面に第2の溶質を析出させ、被覆微粒子を作製するものである。この方法における重要点は、①第1の微粒子生成後、残留した溶液には新たな核発生や既に生成した粒子を成長させるだけの溶質濃度が無いこと、②第2の溶媒と混合した際第1の微粒子が溶解しないこと又は溶解するとしても極く微量であること、③混合時に第2の溶質が核を発生して第1の溶質に対して独立した粒子を成長させることがないこと、の3点である。

【0034】重要点①、②の達成のためには第1の溶質の微粒子作製をできるだけ低温、低圧で行なう。例えば図1において、温度、圧力を下げると溶解度は下る。十分に温度を下げ、圧力を0にすれば溶解度が下り生成した微粒子の周囲の溶媒には新たな核を発生あるいは成長させる能力は無い。次に、この状態で第2溶媒と同じ圧力まで加圧する。温度によってはこの時溶解能力が増加するが、温度が十分低い状態でかつ短時間であればこの心配は無く、既生成の微粒子が溶解消滅することはない。次にこの同圧状態で第2溶媒と混合すると混合直後には、第1溶媒と第2溶媒の中間的な温度になる。即ち第1溶媒の温度は上昇することになる。この時溶解度が増えたと問題であるが、実際には図1の600Barsまでのデータで見ると圧力一定では溶解度は温度変化に対して極大値をとることがわかる。この傾向は温度上昇による溶媒能の上昇と密度の低下（密度と溶解度がほぼ比

例)のためと言われており、いずれの溶媒、溶質でも成り立つものである。図3に酸化ランタンの水への溶解度を示す。従って溶質微粒子を含む第1溶媒が第2溶媒と同圧下で温度上昇があっても第1溶媒の溶解能力はむしろ下ることになり、微粒子が溶解消滅することはない。

【0035】③の重要点について述べると、第2溶媒は混合前に高温に保たれ第2溶質を飽和溶解しており、第1溶媒に混合直後温度が低下する為、上記の溶解度の極大値の高温側から該極大値に向って溶解度が変化するので溶媒の溶解能力は増加し、従って混合時に第2溶質が析出することはない。第1溶媒と第2溶媒の混合状態では、第1溶媒で若干薄められた第2溶媒の中に、第2溶質が完全に溶け込んでおり、その中に第1溶質の微粒子が浮遊している状態が生じる。次にこの混合流体を減圧膨張させ、第2溶媒への第2溶質の溶解度の過飽和を起させると、第1溶質の微粒子は種の役目を果し、第2溶質がこの微粒子の表面に析出し成長する。この工程では第1溶質はほとんど溶けていないので溶液から新たに核発生することはない。また過飽和度の制御すなわち圧力温度コントロールにより、第2溶質の新たな核も発生せず、第1溶質微粒子に第2溶質を被覆することができる。

【0036】以上のように、溶解度の温度依存性の特徴(極大値を持つこと)を利用し、夫々の物質の溶解度の極大値の両側で夫々別個に溶解した後、混合して被覆微粒子を製作する。

【0037】上記製造方法を実現する装置構成を図4に示す。夫々ピストン棒が挿入された第1、第2、第3高温高压容器三筒が図のようにバルブを介して連通している。第1容器、第2容器、第3容器は夫々温度が異なっている。第1容器には第1溶質が溶解し、第3容器には第2溶質が溶解している。第2容器は空の状態、ピストン棒は上端側にあり、温度は低い。第1バルブを開き、第1容器内の溶媒を第2容器内のピストン棒を引下げることにより膨張させ第1容器のピストン棒で送り出す。第2容器内では温度、圧力が下がり微粒子が析出する。次に第1バルブを閉じ、第2容器を第3容器と同圧まで加圧する。第2バルブを開き、第2容器のピストン棒で第2容器内溶媒を第3容器内へ圧力一定で移送する。(又は第3容器から第2容器へ移送してもよい。)その後第3容器のピストン棒を後退させて減圧膨張させ、第2容器から送り込んだ微粒子の表面に第3容器内の第2溶質を析出させて、コーティング(被覆)する。その後第3バルブを開き、第3容器のピストン棒を前進させて被覆微粒子を回収する。

【0038】本発明によって得られた微粒子はその表面積の大きさ、活性の高さ、そしてその他微粒子の形態的特徴等を有効に利用することにより、多様な用途が考えられる。微粒子の工業的利用技術の開発は今後多くの先端技術分野に進展し得るものと考えられるから、本発明

で得られる微粒子の応用範囲は今後更に拡大していくものと期待される。

【0039】以下本発明を実施例によって、更に具体的に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することは、いずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0040】

【実施例】図4に本発明を実施する為に構成される装置構成例の概略説明図を示す。シリカ( $\text{SiO}_2$ )微粒子に酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )を以下に記すようにコーティングした。

【0041】内容積140mlの外熱式第1高压容器1に水晶(シリカ単結晶、 $\text{SiO}_2$ )の粒(約2~3mm米粒大)約20gをステンレス製の網に包んで挿入し、施蓋密閉後550℃に昇温した。その後該第1容器1に連通したポンプにより第1容器1内へ水を供給し600kgf/cm<sup>2</sup>に加圧した後供給側のバルブを閉め5時間保持した。次に別20の2と連絡バルブ4を開き、シリカを溶解した第1容器1のピストンを進め、空の第2容器2のピストンを後退させて空の第2容器2内へ減圧膨張させた。この時の第2容器2内の温度は(CA熱電対により測定)は約300℃であった。圧力が0であることを確認した後、別途酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )のパウダ(-80メッシュ)をシリカの場合と同様に外熱式第3容器3内で水に溶解し、550℃、600kgf/cm<sup>2</sup>で5時間保持した。第3容器3との連絡バルブ5を開き、シリカの入っている第2容器2のピストンで圧力を一定に保持しながら酸化ランタンの入っている第3容器3のピストンを押し進め、内部流体全量を移動した。移動後の第2容器2内温度は約400℃であった。次に第2容器2のピストンを後退させて容器内を圧力0まで徐々に減圧した。その後開放バルブ6を開けて第2容器のピストンを前進させ、内部の流体を排出、捕集し、メンブレンフィルタで濾過し、メンブレンフィルタ上に残留した微粒子を電子顕微鏡(SEM)で観察し、同時にEPMAによる元素分析を行った結果、微粒子を確認でき、Si及びLa元素が検出された。

【0042】

【発明の効果】本発明は以上のように構成されているので、超臨界状態または亜臨界状態にある溶媒中から、溶質を再現性良く析出・成長させて微粒子を製造することができ、また回収も容易で、操作が簡単で、さらに装置の大形化が可能な単純な装置構成で、安価な被覆微粒子を製造することができる方法が提供できることとなった。

【図面の簡単な説明】

【図1】高温高压水中への $\text{SiO}_2$ の溶解度の変化を示すグラフである。



(7)

12

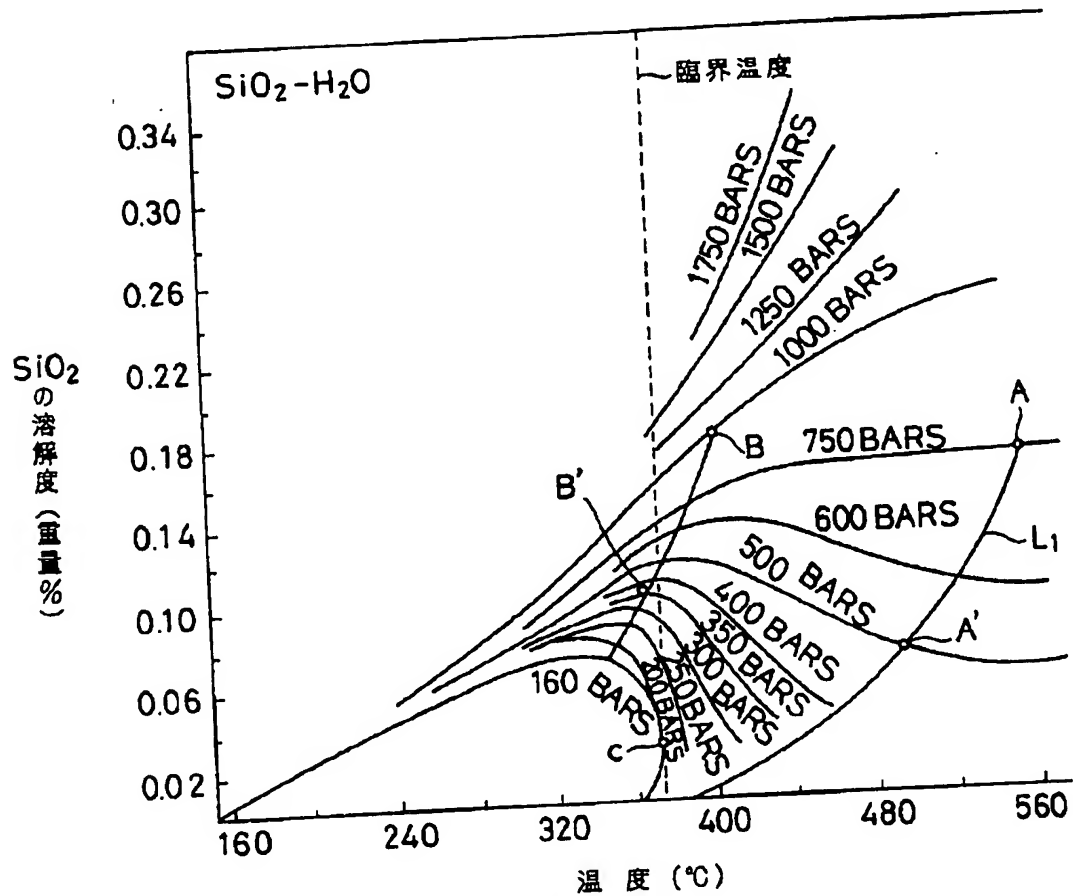
11

【図2】 水蒸気圧の温度-エントロピ線図である。

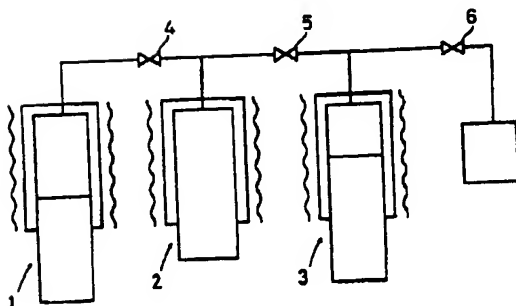
【図3】 高温高圧水中へのLa: O<sub>2</sub>の溶解度の変化を示すグラフである。

【図4】 本発明を実施するための各種装置構成例を示す概略説明図である。

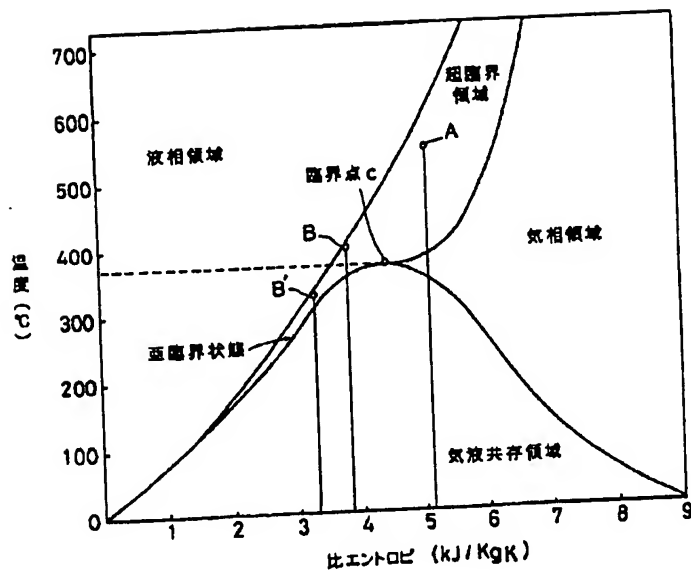
【図1】



【図4】



【図2】



【図3】

